

DERWENT-ACC-NO: 1982-02733E

DERWENT-WEEK: 198202

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Highly water absorbent resin moulding mfr. - by
adding

powdery hydrophilic resin, swelling agent and opt.
crosslinker with base resin

PATENT-ASSIGNEE: KURARAY CO LTD[KURS]

PRIORITY-DATA: 1980JP-0053111 (April 21, 1980)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP 56149461 A	November 19, 1981	N/A
N/A		005

INT-CL (IPC): C08L101/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 56149461A

BASIC-ABSTRACT:

Resin moulding is produced by adding (1) powder hydrophilic resin which is

powdery at ordinary temp. and melts at elevated temp. or dissolves in swelling

agent and (2) swelling agent for components (1) and (4), and opt. (3)

crosslinking agent (1), to (4) powdery highly water-absorbent resin,

press-moulding the mixt. and then heating the moulding or hot press-moulding the mixt.

Pref. (4) includes powdery resin obtd. by reacting cyclic acid anhydride with

PVA and then introducing carboxyl gp. and simultaneously diester-crosslinking

and the powdery resin prepd. by graft-polymerising unsatd. monomer onto

starch, etc. Pref. (4) have grain dia. 10-200 mesh and absorb water in an amt.

several to several hundred times its own wt. Pref. (1) includes PVA,

polyhydroxy methacrylate and polypropylene oxide. The mixt. is pref. moulded

at 50-200 deg.C. under 10-200 kg/sq.cm.

Moulding has good dimensional stability while absorbing water, good mechanical strength and high water-absorbency.

TITLE-TERMS: HIGH WATER ABSORB RESIN MOULD
MANUFACTURE ADD POWDER HYDROPHILIC
RESIN SWELLING AGENT OPTION CROSSLINK
BASE RESIN

ADDL-INDEXING-TERMS:
POLYVINYL ALCOHOL

DERWENT-CLASS: A97 J01

CPI-CODES: A09-A; A11-B11; A11-C02; A12-W11D;
A12-W12; J01-D01; J01-E01;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0003 0013 0218 0226 0229 0500 0584 1279 1602
1989 1999 2007 2013

2020 2177 2198 2205 2285 2318 2330 2462 2493 2541 2545
3250 2604 2629 2651

Multipunch Codes: 013 02& 028 03- 034 037 040 074 077 081
147 200 231 239 244

245 250 259 316 336 341 359 392 393 40- 456 458 473 476 52&
532 533 535 541 542
551 567 575 592 593 688 720 725

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—149461

⑬ Int. Cl.³
C 08 L 101/00

識別記号

庁内整理番号
6911—4 J

⑭ 公開 昭和56年(1981)11月19日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ 高吸水性樹脂成形物の製造方法

倉敷市昭和2丁目2—9

⑯ 特 願 昭55—53111
⑰ 出 願 昭55(1980)4月21日
⑱ 発 明 者 吉武敏彦

⑲ 出 願 人 株式会社クラレ
倉敷市酒津1621番地
⑳ 代 理 人 弁理士 本多堅

明 細 書

1. 発明の名称

高吸水性樹脂成形物の製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 粉末状高吸水性樹脂に、常温では粉末状であるが加温時には溶融するかあるいは膨潤剤に溶解する粉末状親水性樹脂及び前記両樹脂の膨潤剤を添加し、加圧成形した後加熱処理するかあるいは加熱加圧成形することを特徴とする高吸水性樹脂成形物の製造方法。
- (2) 粉末状高吸水性樹脂に、常温では粉末状であるが加温時には溶融するかあるいは膨潤剤に溶解する粉末状親水性樹脂及び前記両樹脂の膨潤剤及び必要ならば該親水性樹脂の架橋剤を添加し、加圧成形した後加熱処理するかあるいは加熱加圧成形することにより、成形と同時にあるいは成形後に親水性樹脂に架橋結合を導入することを特徴とする高吸水性樹脂成形物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は吸水時における形態保持性の良好な高

吸水性樹脂成形物の成形方法に関し、さらに詳しくは粉末状高吸水性樹脂に常温では粉末状であるが加温時には溶融するかあるいは膨潤剤に溶解する粉末状親水性樹脂及び前記両樹脂の膨潤剤及び必要ならば該親水性樹脂の架橋剤を添加し、加圧成形した後加熱処理するかあるいは加熱加圧成形することを特徴とする高吸水性樹脂成形物の成形方法に関する。

従来、高度の吸水性能を有する各種の樹脂が提案されているが、これらは例えばデンプンあるいはポリビニルアルコール系重合体等の親水性ポリマー粉末に何等かの変性をはどこしたものが一般的であり、得られる高吸水性樹脂は多くの場合微粉末である。しかるにこれらの高吸水性樹脂をある種の用途に使用する場合においては、微粉末状では不都合であり成形物が必要とされる場合がある。しかしながらこれらの高吸水性樹脂は一般的に架橋結合を有していて不溶不融であるので、溶融成形あるいは溶媒に溶解して成形するという種な一般的成形方法では成形することができない。

本発明者は、高吸水性樹脂の成形方法を種々検討し、上記の各種粉末状高吸水性樹脂に膨潤剤あるいは各種ポリマーエマルジョンあるいは各種ポリマー溶液を添加して加圧することにより、良好な成形物が得られることを見い出し、先に特許出願を行なった。しかしながら、上述の方法で得られた成形物は、吸水時に粉末相互間の接着力が弱められ形態保持性が十分でないという欠点を有することが判明した。

本発明者は吸水時においても形態保持性が良好で機械的強度の優れた成形物を得るべく種々研究を重ねた結果、粉末状高吸水性樹脂に、常温では粉末状であるが加温時には溶融するかあるいは膨潤剤に溶解する粉末状親水性樹脂及び前記両樹脂の膨潤剤及び必要ならば該親水性樹脂の架橋剤を添加し、加圧成形した後加熱処理するもしくは加熱加圧成形して粉末状親水性樹脂を融解あるいは溶解せしめて粉末状高吸水性樹脂と一体化せしめることにより、吸水時において形態保持性及び機械的強度が良好でしかも吸水性能の優れた成形

体を得ることができることを見い出し、本発明を達成するに至った。

本発明において使用される粉末状高吸水性樹脂は、水には不溶であるが自重の数倍から数百倍の水を吸収し得る粉末状樹脂であり、具体的には以下のようなものをあげることができる。

- (1) ポリビニルアルコール系重合体に環状酸無水物を反応させてエステル化によりカルボキシル基を導入すると同時にジエステル架橋せしめて得られる粉末状樹脂。
- (2) デンプンその他の多糖類にアクリロニトリルあるいはアクリロニトリルを主体とする不飽和単量体をグラフト重合し、該グラフト樹脂を加圧反応してニトリル基をアミド基および／またはカルボキシル基(塩)に変えることにより得られる粉末状樹脂。
- (3) デンプンその他の多糖類にアクリル酸(塩)、メタクリル酸(塩)あるいはこれらの単量体を主体とする不飽和単量体をグラフト重合して得られる粉末状樹脂。

(4) 架橋構造を有するポリアクリル酸(塩)、ポリメタクリル酸(塩)あるいはアクリル酸(塩)、メタクリル酸(塩)を主体とする共重合体からなる粉末状樹脂。

(5) アクリル酸、メタクリル酸あるいはこれらのエステル類とビニルエステル類(例えば酢酸ビニル)とを共重合し、該共重合体をけん化して得られる粉末状樹脂。

本発明で用いられる粉末状高吸水性樹脂は上記のものに限定されないが、10～200メッシュの粒子径を有し、自重の数倍から数百倍の水を吸収する能力を有するものが好ましい。

本発明において上記の粉末状高吸水性樹脂と混合して用いられる粉末状親水性樹脂とは、常温では粉末状であるが加温すると融解するかまたは膨潤剤に溶解し得る親水性重合体であり、例えばポリビニルアルコール系重合体、各種デンプン類、ポリヒドロキシメタクリレート、ポリプロピレンオキシド、ポリアクリル酸(塩)、ポリメタクリル酸(塩)、アクリル酸(塩)またはメタクリル酸(塩)

を主体とする共重合体、カルボキシメチルデンプン、カルボキシメチルセルロース、側鎖にカルボキシル基を有するポリビニルアルコール系重合体等をあげることかできる。これらの粉末状親水性樹脂のなかで常温の水に不溶のもの及び加熱により架橋結合を導入することのできるものを除いては、架橋剤を併用することが望ましい。架橋剤の例としては、多官能エポキシ化合物、メチロールメラミン、メチロール尿素、メチロールエチレン尿素、多価金属化合物、多価アミン類、ジイソシアネート類等をあげることができ、使用量は粉末状親水性樹脂100部に対して0.01～1.0部が好適である。また、粉末状親水性樹脂の使用量は、粉末状高吸水性樹脂100重量部に対して5～10.0重量部が好適である。

本発明において使用される粉末状高吸水性樹脂と粉末状親水性樹脂の膨潤剤としては、水あるいは水と水溶性有機溶媒からなる混合溶媒が好適である。水溶性有機溶媒としてはメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、エチレ

ングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン等のアルコール類が好適であり、水との混合溶媒中の濃度は5～70容量%の範囲が好適である。膨潤剤の添加量は、上述の高吸水性樹脂100重量部に対して5～50重量部が好適である。

本発明においては上述の各成分を混合し、混合物を常温で加圧成形して成形物を作り、該成形物を加熱処理するもしくは混合物を加熱加圧成形して高吸水性樹脂成形物を得る。混合は、攪拌機、ヘンシェルミキサー等を用いて行なうことができる。また成形は一般に用いられる成形機を使用して圧縮成形、押出成形、射出成形等により行なうことができ、各種錠剤成形機を用いて成形することもできる。成形物の形状は、ペレット状、ロッド状、フィラメント状、シート状及びその他の各種形態物を任意に製造し得る。成形圧力は10～200 kg/cm²が好適であり、成形温度は加圧成形においては常温、加熱加圧成形においては50～200℃が好適である。また加圧成形後の加熱処

理温度は50～200℃が好適である。加熱加圧成形あるいは加圧成形後の加熱処理工程において粉末状親水性樹脂は融解あるいは膨潤剤に溶解して粉末状高吸水性樹脂と一体化する。また膨潤剤は加熱加圧成形工程あるいは加熱処理工程において揮発除去される。

上述の様にして得られる成形物は高吸水性樹脂が吸水肥大化するのに追従して親水性樹脂も伸長するので吸水能力が低下したり高吸水性樹脂と親水性樹脂とが分離したりすることが少ない。

本発明で用いられる粉末状高吸水性樹脂は、自重の数倍～数百倍の吸水性能を有し、吸水速度は数秒～数分程度では飽和吸水率に到達する様な性質を有しているが、本発明の方法により得られる高吸水性樹脂成形物は吸水速度は粉末状のものより小さいが、飽和吸水率は粉末状のものと同程度の性能を有しており、吸水状態における強度、形態保持性が良好であり且つ任意の大きさ、形状のものを作り得るので、取り扱いが容易であり、粉末状のものでは使用が困難な様な諸用途、例え

ば各種有機溶媒および石油等の水分の脱水、各種エマルジョンの脱水、土壌の脱水、青鮮野菜、果物、魚類等の運搬容器中における水滴の除去等に広い用途を有している。

以下実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はかかる実施例にのみ限定されるものではない。また例中の部はことわりのない限りすべて重量基準である。

実施例 1

500 ccセパラブル三つ口フラスコに粉末状ポリビニルアルコール(重合度1700, けん化度88モル%) 50g, 無水マレイン酸50g, ジオキサン100 cc, トルエン100 ccを添加し80℃で5時間攪拌下に反応させ、エステル化によりポリビニルアルコールにカルボキシル基を導入すると同時にジエステル架橋結合を生成せしめた。反応混合物を濾過し、アセトンで洗浄した後固形部をアセトン200 ccに分散させ、1N-アルカリメタノール240 ccを加えて攪拌下室温で10分間中和反応させ、変性樹脂中のカルボキシル基

を中和してカルボキシル塩にした。分散液を濾過して固形部を分離した後乾燥して白色粉末状樹脂81gを得た。この樹脂は白色で粒子径は100～200メッシュであり、自重の250倍の水を数分間吸収する性能を持っていた。

この樹脂10部に粉末状ポリビニルアルコール(重合度1700, けん化度99モル%, 粒度分布100～200メッシュ) 1部を加え、更に50容量%のメタノール水溶液(膨潤剤) 1ccを加えて充分混合した後、金型に入れて加圧成形して円盤状物を作った。次にこの円盤状成形物を150℃で10分間加熱して粉末状ポリビニルアルコールを膨潤剤に溶解せしめ、成形物中の高吸水性樹脂と緊密に一体化した。得られた成形物は2時間で自重の100倍の水を吸収する性能を有していた。また吸水状態においても形態保持性が良好で、機械的強度も良好であつた。

実施例 2

トウモロコシデンプン50g, アクリル酸ナトリウム50g, エチレングリコールジメタクリレ

ート 0.2 g, メタノール 150 cc, 水 150 cc を攪拌しながら窒素雰囲気下、硝酸第 2 セリウムアンモニウムを触媒に用いて 60℃ で 8 時間グラフト重合せしめた。反応混合物から溶媒を揮発除去して固形分を粉砕して白色粉末状高吸水性樹脂を得た。この樹脂は粒度分布 80 ~ 150 メッシュ、数分で自重の 220 倍の水を吸収する性能を有していた。

上記樹脂 10 部にポリビニルアルコール粉末 (重合度 1700, ケン化度 99 モル%, 粒度分布 100 ~ 200 メッシュ) 2 部及び 50 容量% エタノール水溶液 (膨潤剤) 2 cc, ポリビニルアルコールの架橋剤としてジメチロール尿素 0.05 部を加え、充分混合した後金型に入れ、150℃ で 5 分間加熱加圧成形して円盤状成形物を得た。該円盤状成形物は乾燥状態において高強度を有するのみならず、吸水状態においても形態保持性、機械的強度が良好であり、5 時間で自重の 150 倍の水を吸収する性能を有していた。

エチレン尿素 0.05 部を加え、さらに 50 容量% のメタノール水溶液 2 cc を加え、充分混合した後金型に入れて加圧成形して円盤状成形物を作った。次にこの成形物を 150℃ で 10 分間加熱してポリビニルアルコールに架橋結合を生成せしめ、高吸水性樹脂と架橋ポリビニルアルコールが均質、緊密に一体化された成形物を得た。該成形物は 2 時間で自重の 70 倍の水を吸収する性能を有していた。また吸水状態においても形態保持性及び機械的強度が良好であつた。

実施例 4

コーンスターチ 50 g, アクリロニトリル 50 g, ジビニルベンゼン 0.2 g, メタノール 100 cc, 水 100 cc を攪拌しながら窒素雰囲気下で硝酸第 2 セリウムアンモニウムを触媒に用いて 60℃ で 8 時間グラフト重合せしめた。反応混合物から樹脂を分離し、硫酸を触媒として得られたグラフト樹脂のシアノ基を水和反応してアミド基とカルボキシル基に変え、黄色粉末状の高吸水性樹脂を得た。得られた樹脂は粒度分布は 100 ~ 200

実施例 3

粉末状ポリビニルアルコール (重合度 1700, ケン化度 88 モル%) 50 g, 無水フタル酸 30 g, ジオキサン 50 cc, キシレン 150 cc を混合し、125℃ で 4 時間攪拌下に反応させ、エステル化によりポリビニルアルコールにカルボキシル基を導入すると同時にジエステル架橋結合を生成せしめた。反応混合物をろ過し、アセトンで洗浄した後固形部をアセトン 200 cc 中に分散させ、4N-アルカリメタノール 40 cc を加え、攪拌下室温で 10 分間中和反応させ、変性樹脂中のカルボキシル基を中和してカルボキシル塩にした。分散液をろ過して固形部を分離した後乾燥して淡黄色粉末状樹脂 82 g を得た。この樹脂は粒子径は 100 ~ 200 メッシュで吸水性能は自重の 200 倍の水を数分内で吸収する性能を持っていた。

この樹脂 10 部に粉末状ポリビニルアルコール (重合度 1700, ケン化度 88 モル%, 粒度分布 100 ~ 200 メッシュ, 冷水に可溶) 2 部, ポリビニルアルコールの架橋剤としてジメチロール

メッシュであり、数分で自重の 150 倍の水を吸収する性能を有していた。

この樹脂 10 部にポリアクリル酸粉末 2 部, エポキシ樹脂 0.05 部 (架橋剤) 及び 50 容量% エタノール水溶液 (膨潤剤) 2 cc を添加し、充分混合した後、金型に入れて 150℃ で 10 分間加熱加圧成形した。得られた円盤状成形物は、乾燥状態において高強度を有するのみならず、吸水状態においても形態保持性、機械的強度が良好であつた。吸水能は 5 時間で自重の 100 倍の水を吸収する性能を有していた。

実施例 5

粉末状ポリビニルアルコール (重合度 1700, ケン化度 88 モル%) 50 g, 無水マレイン酸 10 g, 重炭酸ナトリウム粉末 3 g 及び溶媒としてジオキサン 200 cc を入れ、攪拌下 70℃ で 3 時間反応せしめた。反応混合物をろ過し、固形分をアセトンで洗浄してろ過、乾燥し、白色の粉末状樹脂 62 g を得た。この樹脂はポリビニルアルコールの水酸基が一部エステル化され、側鎖にカルボ

キシル基が導入され、冷水に可溶性であつた。

実施例3で得られた高吸水樹脂8部に上記の可溶性変性ポリビニルアルコール2部を混合し、さらにメタノールの50%水溶液(膨潤剤)2部を加えて充分混合した後、金型に入れて室温で加圧成形して円盤状成形物を得た。この成形物を120℃で10分間加熱処理して可溶性変性ポリビニルアルコールと高吸水樹脂粉末を一体化せしめると同時に可溶性変性ポリビニルアルコールにジエステル架橋結合を生成せしめた。得られた成形物は1時間で自重の100倍の水を吸収する吸水性能を有していた。吸水肥大化した成形物は形態保持性、機械的強度が良好であり他物体へ付着する様なことはなかつた。

特許出願人 株式会社 クラレ
代理人 弁理士 本 多 堅